

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 07-300555

(43)Date of publication of application : 14.11.1995

(51)Int.Cl.

C08L 71/02

C08L 71/02

C08G 77/46

C08L 83/05

(21)Application number : 06-094966

(71)Applicant : KANEGAFUCHI CHEM IND CO
LTD

(22)Date of filing : 09.05.1994

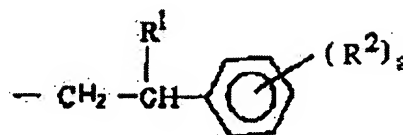
(72)Inventor : HASHIMOTO KAZUMASA
FUJIMOTO KAZUHIDE
KAWAKUBO FUMIO

(54) CURABLE COMPOSITION

(57)Abstract:

PURPOSE: To obtain a curable composition which gives a cured rubber elastomer having excellent mechanical properties by mixing a polyoxypropylene polymer with a specific organohydrogenpolysiloxane and a hydrosilylation catalyst.

CONSTITUTION: This novel composition comprises a polyoxypropylene polymer containing an alkenyl group in the molecule and preferably having a polyoxypropylene backbone and a number-average mol.wt. of 1,000-20,000; an organohydrogenpolysiloxane containing two or more groups represented by the formula [wherein R¹ is H or methyl; R² is a 1-4C alkyl, hydroxy, methoxy, etc.; and (a) is 0-5] and having a mol.wt. of 600 or higher; a hydrosilylation catalyst, e.g., a platinum catalyst; and a storage stability improver, e.g., thiazole. This composition has satisfactory compatibility and gives a cured rubbery elastomer satisfactory in elongation and strength. It has good storage stability due to the incorporation of the improver.



LEGAL STATUS

[Date of request for examination] 26.10.2000

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number] 3472340

[Date of registration] 12.09.2003

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平7-300555

(43) 公開日 平成7年(1995)11月14日

(51) Int.Cl. ⁶	識別記号	片内整理番号	F I	技術表示箇所
C 0 8 L 71/02	L Q C			
	L Q E			
C 0 8 G 77/46	N U L			
C 0 8 L 83/05	L R Y			

審査請求 未請求 請求項の数 7 O L (全 10 頁)

(21) 出願番号 特願平6-94966

(22) 出願日 平成6年(1994)5月9日

(71) 出願人 000000941

鐘淵化学工業株式会社

大阪府大阪市北区中之島3丁目2番4号

(72) 発明者 橋本 和昌

兵庫県明石市茶園場町3-2-718

(72) 発明者 藤本 和秀

兵庫県明石市二見町東二見375-2

(72) 発明者 川久保 文夫

兵庫県神戸市須磨区北落合5-21-17

(74) 代理人 弁理士 鈴江 武彦

(54) 【発明の名称】 硬化性組成物

(57) 【要約】

【目的】速硬化性であり、かつ深部硬化性に優れるばかりでなく、十分な機械的特性を有する硬化物を得ることができる硬化性組成物の提供。

【構成】(A) 分子中に少なくとも1個のアルケニル基を有するポリオキシプロピレン系重合体、(B) 下記構造式(I)で示される基を分子中に少なくとも2個以上有する分子量600以上のオルガノハイドロジェンポリシロキサン、及び(C) ヒドロシリル化触媒を含有する硬化性組成物。

1

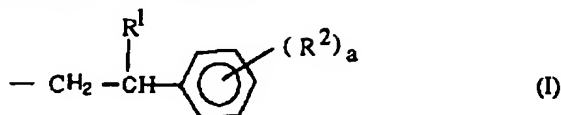
2

【特許請求の範囲】

【請求項1】 (A) 分子中に少なくとも1個のアルケニル基を有するポリオキシプロピレン系重合体、
(B) 下記構造式(I)で示される基を分子中に少なく*

*とも2個以上有する分子量600以上のオルガノハイドロジェンポリシロキサン:

【化1】

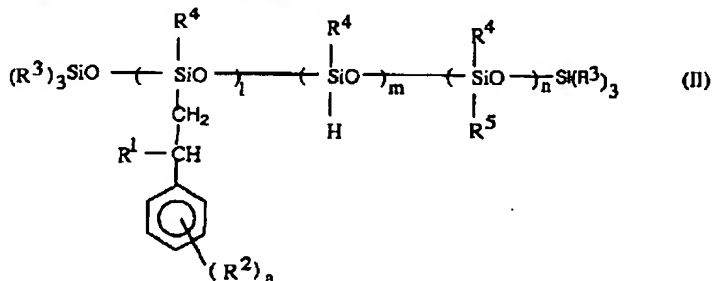


(式中、R¹ は水素原子又はメチル基を表し、R² は炭素数1~4のアルキル基、水酸基、メトキシ基、エトキシ基、アセトキシ基、ハロゲン又はニトリル基を表し、複数のR² は同一であっても異なってもよい。aは0又は1~5の整数である。)、及び
(C) ヒドロシリル化触媒、を含有することを特徴とす※

※る硬化性組成物。

【請求項2】 上記(B)のオルガノハイドロジェンポリシロキサンが、下記構造式(II)で示されるオルガノハイドロジェンポリシロキサンである請求項1に記載の硬化性組成物。

【化2】

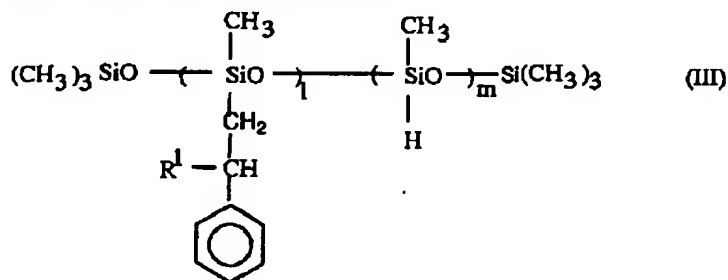


(式中、R¹、R²、aは、それぞれ、式(I)のR¹、R²、aに同じであり、R³ は水素原子又は炭素数1~6のアルキル基又はフェニル基を表し、R⁴ は炭素数1~6のアルキル基又はフェニル基を表し、R⁵ は炭素数1~18のアルキル基又はフェニル基を表し、l、m及びnは、2≤l、2≤m、0≤n≤50、かつ8≤l+m+n≤100の条件を満足する正の整数であ★30

★る。)

【請求項3】 上記(B)のオルガノハイドロジェンポリシロキサンが、下記構造式(III)で示されるオルガノハイドロジェンポリシロキサンである請求項1に記載の硬化性組成物。

【化3】



(式中、R¹ は式(I)のR¹に同じであり、l及びmは、それぞれ式(III)のl及びmに同じであって、かつ8≤l+m≤100の条件を満足する正の整数である。)

【請求項4】 (D) 貯蔵安定性改良剤を含有する請求項1~3のいずれか1項に記載の硬化性組成物。

【請求項5】 上記(A)のポリオキシプロピレン系重合体は、数平均分子量が500~50,000である請求項1~4のいずれか1項に記載の硬化性組成物。

【請求項6】 上記(A)のポリオキシプロピレン系重合体は、重量平均分子量と数平均分子量との比(Mw/

40 Mn)が1.5以下であり、かつ数平均分子量が6,000~40,000である請求項1~4のいずれか1項に記載の硬化性組成物。

【請求項7】 上記(A)のポリオキシプロピレン系重合体は、その分子末端にアルケニル基が導入されてなる請求項1~6のいずれか1項に記載の硬化性組成物。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】 本発明は、ポリオキシプロピレン系重合体とヒドロシリル基を有する特定構造の化合物とを含有する、新規な硬化性組成物に関するものである。

【0002】

【従来の技術】従来、硬化してゴム状物質を生成する硬化性組成物としては、各種のものが開発されている。この中で、分子中に1個以上のアルケニル基を有するポリオキシプロピレン系重合体を、ヒドロシリル基を有する硬化剤で架橋するものは、速硬化性と深部硬化性に優れた硬化系として知られている。しかしながら、ポリオキシプロピレン系重合体との相溶性、硬化時の発泡現象、硬化不良等種々の問題があり、新しい硬化剤の開発が望まれていた。相溶性の問題を解決する一つの方法として、ヒドロシリル基を有する硬化剤としてポリオキシプロピレン重合体（特開平1-138230号公報及び同3-200807号公報）又はオルガノハイドロジェンポリシロキサン（特開昭55-78055号公報及び同60-55056号公報）からなるものを用いることが提案されているが、ポリオキシプロピレン重合体を使用した場合は硬化物の物性に制約を受けること、およびその製造方法の困難さ、不安定さ、コスト高等のことなどから十分に満足できるものではなかった。またオルガノハイドロジェンポリシロキサンからなるものは、アルケニル基を有するポリオキシプロピレン系重合体との相溶性が十分に満足されるものではなく、また硬化物の物性にも制約を受けるので十分に満足できるものではなかつ

*た。

【0003】

【発明が解決しようとする課題】本発明の目的は、速硬化性であり、かつ深部硬化性に優れるばかりでなく、充分な機械的特性を有する硬化物を得ることができる硬化性組成物を提供することである。

【0004】

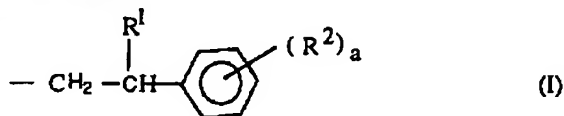
【課題を解決するための手段】本発明者らは、かかる事情に鑑み鋭意検討の結果、ポリオキシプロピレン系重合体との相溶性に優れ、硬化時の発泡現象、硬化不良等の問題もなく、また得られた硬化物が優れた機械的特性を示すヒドロシリル基を有する硬化剤を開発することにより、本発明に到達するに至った。

【0005】すなわち、本発明の上記目的は、下記(1)～(7)の手段によって達成することができた。

(1) (A) 分子中に少なくとも1個のアルケニル基を有するポリオキシプロピレン系重合体（以下、(A)成分という。）、(B) 下記構造式(I)で示される基を分子中に少なくとも2個以上有する分子量600以上のオルガノハイドロジェンポリシロキサン（以下、(B)成分という。）：

【0006】

【化4】



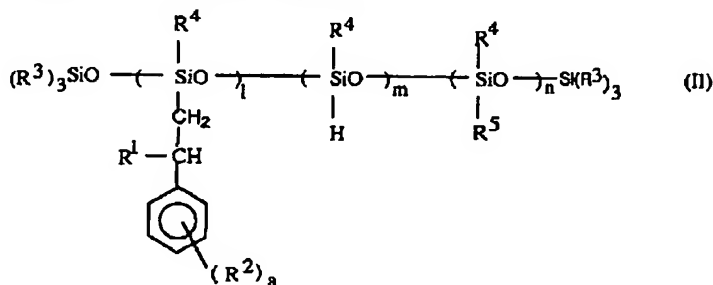
(式中、R¹ は水素原子又はメチル基を表し、R² は炭素数1～4のアルキル基、水酸基、メトキシ基、エトキシ基、アセトキシ基、ハロゲン又はニトリル基を表し、複数のR² は同一であっても異なってもよい。aは0又は1～5の整数である。)、及び(C) ヒドロシリル化触媒（以下、(C)成分という。）、を含有する硬

※化性組成物。

(2) 上記(B)成分が、下記構造式(II)で示されるものである上記(1)に記載の硬化性組成物。

【0007】

【化5】



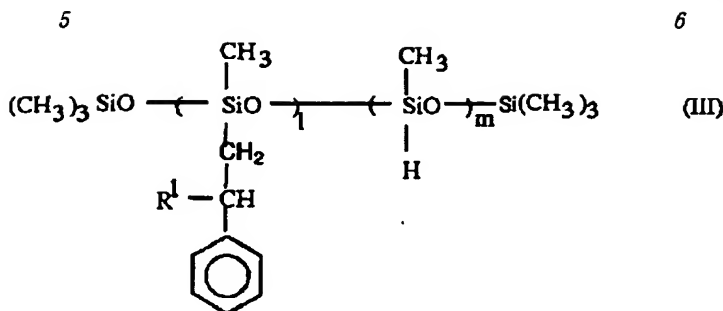
(式中、R¹、R²、aは、それぞれ、式(I)のR¹、R²、aに同じであり、R³ は水素原子又は炭素数1～6のアルキル基又はフェニル基を表し、R⁴ は炭素数1～6のアルキル基又はフェニル基を表し、R⁵ は炭素数1～18のアルキル基又はフェニル基を表し、l、m及びnは、2≤l、2≤m、0≤n≤50、かつ8≤

l+m+n≤100の条件を満足する正の整数である。)

(3) 上記(B)成分が、下記構造式(III)で示されるものである上記(1)に記載の硬化性組成物。

【0008】

【化6】



(式中、 R^1 は式 (I) の R^1 に同じであり、 l 及び m はそれぞれ式 (II) の l 及び m に同じであって、かつ $8 \leq l+m \leq 100$ の条件を満足する正の整数である。)

(4) (D) 貯蔵安定性改良剤を含有する上記 (1) ~ (3) のいずれか 1 つに記載の硬化性組成物。

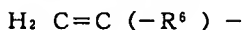
【0009】(5) 上記 (A) 成分は、数平均分子量が 500 ~ 50,000 である上記 (1) ~ (4) のいずれか 1 つに記載の硬化性組成物。

(6) 上記 (A) 成分は、重量平均分子量と数平均分子量との比 (Mw/Mn) が 1.5 以下であり、かつ数平均分子量が 6,000 ~ 40,000 である上記 (1) ~ (4) のいずれか 1 つに記載の硬化性組成物。

【0010】(7) 上記 (A) 成分は、その分子末端にアルケニル基が導入されてなる上記 (1) ~ (6) のいずれか 1 つに記載の硬化性組成物。以下、本発明を詳細に説明する。

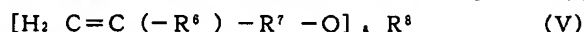
【0011】本発明の (A) 成分である分子中に少なくとも 1 個のアルケニル基を有するポリオキシプロピレン系重合体は、主鎖が主としてオキシプロピレンからなる重合体であって、この重合体は線状のものであっても、30 枝分れ状のものであってもよく、またはこれらの混合物であってよい。

【0012】上記ポリオキシプロピレン系重合体の数平均分子量 (Mn) としては、500 ~ 50,000 であるものが好ましく、1,000 ~ 20,000 である*



(式中、 R^6 は、水素又はメチル基である。) で示されるアルケニル基が好適に用いられる。

【0015】アルケニル基のポリオキシプロピレン系重合体への結合様式としては特に制限はないが、例えば、40 アルケニル基の直接結合、エーテル結合、エステル結合、カーボネート結合、ウレタン結合、ウレア結合が挙げ



(式中、 R^6 は、水素又はメチル基、 R^7 は、炭素原子数 1 ~ 20 の 2 価の炭化水素基であって、1 個以上のエーテル基が含まれていてもよく、 R^8 は、ポリオキシプロピレン系重合体であり、 a は正の整数である。) で示される重合体が挙げられる。

【0018】この R^7 としては、具体的には、 $-\text{CH}_2-$ 、 $-\text{CH}_2\text{CH}_2-$ 、 $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2-$ 、 $-\text{C}$ 50

10 * のものが特に好ましい。数平均分子量が 500 未満であると、本発明の組成物を硬化物とした場合に充分な機械的特性が得られない。しかし、分子量があまり大き過ぎると硬化が不十分となり、充分な機械的強度をもった硬化物は得られないので好ましくない。更に数平均分子量が 6,000 以上 40,000 以下の重合体については、硬化前においては粘度が低く取扱いが容易であり、硬化後においては良好なゴム状弾性挙動を示す等の点から、重量平均分子量と数平均分子量との比 (Mw/Mn) が 1.5 以下であるものが好ましい (分子量分布は、各種の方法で測定可能であるが、通常はゲル浸透ガスクロマトグラフィ法での測定が一般的である。)

【0013】本発明において用いられる上記ポリオキシプロピレン系重合体はオキシプロピレンの通常の方法 (例えば、苛性アルカリを用いるアニオン重合) およびこの重合体を原料とした鎖延長反応方法によって得ることができる。また高分子量で分子量分布が狭く官能基を有するポリオキシプロピレン系重合体は、特殊な重合方法である特開昭 61-197631 号公報、同 61-215622 号公報、同 61-215623 号公報、同 61-218632 号公報、特公昭 46-27250 号公報及び同 59-15336 号公報等に記載された方法により得ることができる。

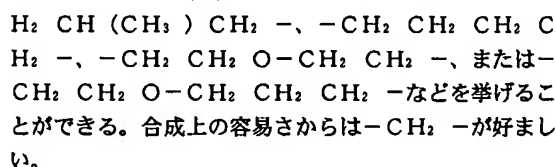
【0014】このポリオキシプロピレン系重合体が有するアルケニル基としては、特に制限はないが、下記の式 (IV) :



※げられる。

【0016】本発明の (A) 成分である分子中に少なくとも 1 個のアルケニル基を有するポリオキシプロピレン系重合体としては、具体的には、次のような式で示される重合体を挙げるることができる。

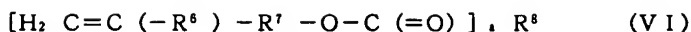
【0017】まず、下記の式 (V) :



【0019】次に、次の式 (VI) :

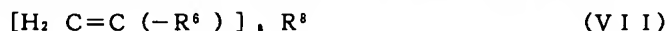
7

8



(式中、 R^6 、 R^7 、 R^8 及び a は、それぞれ、式 (I) 中の R^6 、 R^7 、 R^8 及び a に同じである。) で示されるエステル結合を有する重合体が挙げられる。

【0020】また、次の式 (VII) :



(式中、 R^6 、 R^8 及び a は、それぞれ、式 (V) の R^6 、 R^8 及び a に同じである。) で示される重合体が挙げられる。

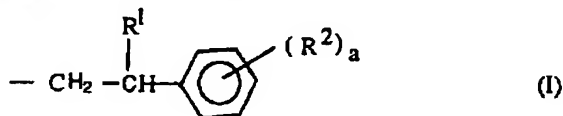
【0021】更に、次の式 (VIII) :



(式中、 R^6 、 R^7 、 R^8 及び a は、それぞれ、式 (V) の R^6 、 R^7 、 R^8 及び a に同じである。) で示されるカーボネート結合を有する重合体が挙げられる。

【0022】本発明の (A) 成分として用いられる上記ポリオキシプロピレン系重合体にアルケニル基を導入する方法については、種々提案されている方法を用いることができるが、例えば、アリルグリシジルエーテルのようなアルケニル基を有するモノマーとプロピレンオキサイドとの共重合によって導入することができる。また末端、主鎖あるいは側鎖に水酸基、アルコキシ基等の官能基を有するポリオキシプロピレン系重合体に、上記の官能基に対して反応性を示す活性基及びアルケニル基を有する有機化合物を反応させることによって、アルケニル基を末端、主鎖あるいは側鎖に導入することができる。特に、アルケニル基が末端に存在する場合には、有効網目鎖長が大きくなり機械的特性に優れた硬化物を得ることができる硬化性組成物となる点から好ましい。

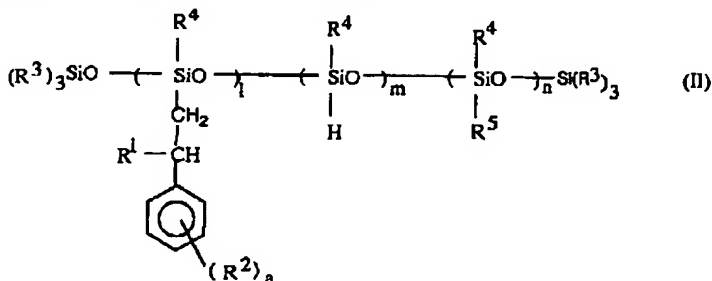
【0023】上記の官能基に対して反応性を示す活性基及びアルケニル基を有する有機化合物としては、例えば ★



(式中、 R^1 は水素原子又はメチル基を表し、 R^2 は炭素数 1~4 のアルキル基、水酸基、メトキシ基、エトキシ基、アセトキシ基、ハロゲン又はニトリル基を表し、複数の R^2 は同一であっても異なっていてもよい。 a は 0 又は 1~5 の整数である。)

上記構造式 (I) で示される基を分子中に少なくとも 2 個以上有するオルガノハイドロジェンポリシロキサンを使用することにより、本発明の (A) 成分であるポリオキシプロピレン系重合体との相溶性が著しく改善され、また得られる硬化物の物性が向上する。

★40



(式中、 R^1 、 R^2 、 a は、それぞれ、式 (I) の R^1 、 R^2 、 a に同じであり、 R^3 は水素原子又は炭素数

★ば、アクリル酸、メタクリル酸、酢酸ビニル、アクリル酸クロライドおよびアクリル酸プロマイド等の $C_3 \sim C_{20}$ の不飽和脂肪酸、酸ハライド、酸無水物、アリルクロロホルメート、アリルプロモホルメート等の $C_3 \sim C_{20}$ の不飽和脂肪酸置換炭酸ハライド、アリルクロライド、アリルプロマイド、ビニル (クロロメチル) ベンゼン、アリル (クロロメチル) ベンゼン、アリル (プロモメチル) ベンゼン、アリル (クロロメチル) エーテル、アリル (クロロメトキシ) ベンゼン、1-ブテニル (クロロメチル) エーテル、1-ヘキセニル (クロロメトキシ) ベンゼン、アリルオキシ (クロロメチル) ベンゼン等が挙げられる。

【0024】本発明の (B) 成分は下記構造式 (I) で示される基を分子中に少なくとも 2 個以上有する分子量 600 以上のオルガノハイドロジェンポリシロキサンである。

【0025】

【化7】

☆【0026】オルガノハイドロジェンポリシロキサンの分子量が小さすぎると、硬化時に蒸発してしまう等作業性が悪くなり、また良好な硬化物が得られなくなるため、分子量は 600 以上が必要である。本発明の (B) 成分を具体的に例示するならば、下記構造式 (I I) で示されるオルガノハイドロジェンポリシロキサンが好ましい。

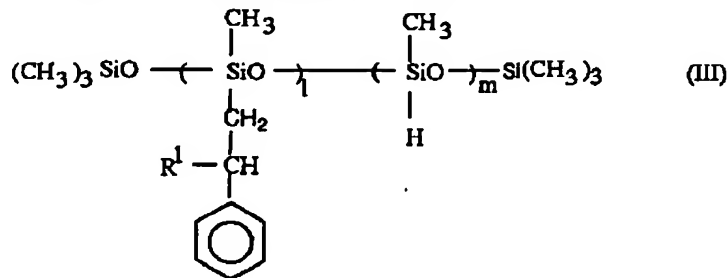
【0027】

【化8】

1~6のアルキル基又はフェニル基を表し、 R^4 は炭素数1~6のアルキル基又はフェニル基を表し、 R^5 は炭素数1~18のアルキル基又はフェニル基を表し、1、m及びnは、 $2 \leq 1$ 、 $2 \leq m$ 、 $0 \leq n \leq 50$ 、かつ $8 \leq 1+m+n \leq 100$ の条件を満足する正の整数である。）

R^3 としては、具体的には、 $-H$ 、 $-CH_3$ 、 $-CH_2CH_3$ 、 $-CH_2CH_2CH_3$ 、 $-CH(CH_3)_2$ 、 $-CH_2CH_2CH_2CH_3$ 、 $-C(CH_3)_3$ 、 $-CH_2CH_2CH_2CH_2CH_3$ 、 $-CH_2CH_2CH_2CH_2CH_2CH_3$ 、およびフェニル基などを挙げることができるが、製造の容易さから $-CH_3$ が好ましい。

【0028】 R^4 としては、具体的には、 $-CH_3$ 、 $-CH_2CH_3$ 、 $-CH_2CH_2CH_3$ 、 $-CH(CH_3)_2$ 、 $-CH_2CH_2CH_2CH_3$ 、 $-C(CH_3)_3$ 、 $-CH_2CH_2CH_2CH_2CH_3$ 、 $-CH_2CH_2CH_2CH_2CH_2CH_3$ 、およびフェニル基などを挙げ*



(式中、 R^1 は式(I)の R^1 に同じであり、1及びmは、それぞれ式(II)の1及びmに同じであって、かつ $8 \leq 1+m \leq 100$ の条件を満足する正の整数である。)

本発明の(B)成分であるオルガノハイドロジェンポリシロキサンは、上記のように600以上が必要であるが、その上限に関しては、製造の容易さ、作業性、硬化物の物性から、構造式(II)で示されるオルガノハイドロジェンポリシロキサンを用いる場合には、 $1+m+n$ が100以下であることが好ましく、構造式(III)で示されるオルガノハイドロジェンポリシロキサンを用いる場合には、 $1+m$ が100以下であることが好ましく、また、それぞれ60以下であることがさらに好ましい。

【0032】本発明の(B)成分以外にも分子中にヒドロシリル基を有する化合物を併用することも可能である。併用できるヒドロシリル基含有化合物としては特に制限はないが、低分子量の化合物から重合体に至るまで各種の化合物を用いることができる。

【0033】本発明の(B)成分の使用量は、(A)成分のアルケニル基1に対してヒドロシリル基が0.6~3.0になるような量で用いるのが好ましく、0.8~1.5がさらに好ましい。(B)成分の使用量が少なすぎると、架橋点が不十分となるため良好な硬化物が得ら

ることができるが、製造の容易さから $-CH_3$ が好ましい。

【0029】 R^5 としては、具体的に、 $-CH_3$ 、 $-CH_2CH_3$ 、 $-CH_2CH_2CH_3$ 、 $-CH(CH_3)_2$ 、 $-CH_2CH_2CH_2CH_3$ 、 $-C(CH_3)_3$ 、 $-CH_2CH_2CH_2CH_2CH_3$ 、 $-CH_2CH_2CH_2CH_2CH_2CH_3$ 、 $-(CH_2)_6CH_3$ 、 $-(CH_2)_7CH_3$ 、 $-(CH_2)_8CH_3$ 、 $-(CH_2)_9CH_3$ 、および $-(CH_2)_{17}CH_3$ などを挙げることができる。

【0030】本発明の(B)成分は、原料の入手の容易さ、製造の容易さ、粘度が低い等の作業性の容易さ、さらに得られる硬化物の物性の点から、下記構造式(III)で示されるオルガノハイドロジェンポリシロキサンがさらに好ましい。

【0031】

【化9】

れない。また(B)成分の使用量が多くなりすぎると、未反応のヒドロシリル基が残って硬化物の物性に悪影響を与えるので好ましくない。

【0034】本発明の(C)成分であるヒドロシリル化触媒としては、特に制限はなく、任意のものが使用できる。具体的には、例えば、白金の単体；アルミナ、シリカ、カーボンブラック等の単体に固体白金を担持させたもの；塩化白金酸；塩化白金酸とアルコール、アルデヒド、ケトン等との錯体；白金-オレフィン錯体 {例えば、 $\text{Pt}(\text{CH}_2=\text{CH}_2)_2(\text{PPh}_3)_2$ 、 $\text{Pt}(\text{CH}_2=\text{CH}_2)_2\text{Cl}_2$ }；白金-ビニルシロキサン錯体 {例えば、 $\text{Pt}_2(\text{VIm}_2\text{SiOSiMe}_2\text{VIm})_2$ 、 $\text{Pt}[(\text{MeVImSiO})_4]$ }；白金-ホスフィン錯体 {例えば、 $\text{Pt}(\text{PPh}_3)_4$ 、 $\text{Pt}(\text{PBu}_3)_4$ }；白金-ホスファイト錯体 {例えば、 $\text{Pt}[\text{P}(\text{OPh})_3]_4$ 、 $\text{Pt}[\text{P}(\text{OBu})_3]_4$ } (式中、Meはメチル基、Buはブチル基、Viはビニル基、Phはフェニル基を表し、m、nは整数を表す)；ジカルボニルジクロロ白金、また、アシュビー(Ashby)の米国特許第3,159,601号明細書及び同第3,159,662号明細書に記載された白金-炭化水素複合体、並びにラモロー(Lamoreaux)の米国特許第3,220,972号明細書に記載された白金アルコール触媒も挙げられる。更に、モディック(Modic)の米

国特許第3,516,946号明細書に記載された塩化白金-オレフィン複合体も本発明において有用である。

【0035】また、白金化合物以外の触媒の例としては、 $\text{RhCl}(\text{PPh}_3)_3$ 、 RhCl_3 、 RhAl_2O_3 、 RuCl_3 、 IrCl_3 、 FeCl_3 、 AlCl_3 、 $\text{PdCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 、 NiCl_2 、 TiCl_4 等が挙げられる（Phはフェニル基を表す。）。これらの触媒は単独で使用しても良く、2種以上併用することもできる。触媒活性の点から、塩化白金酸、白金-オレフィン錯体、白金-アセチルアセトネート錯体、白金-ビニルシロキサン錯体が好ましい。

【0036】本発明の（C）成分であるヒドロシリル化触媒の使用量としては、特に制限はないが、（A）成分中のアルケニル基1モルに対して、 $1 \times 10^{-1} \sim 1 \times 10^{-8}$ モルの範囲で用いるのが良い。好ましくは $1 \times 10^{-3} \sim 1 \times 10^{-6}$ モルの範囲で用いるのが良い。ヒドロシリル化触媒の使用量が 1×10^{-8} モルより少ないと硬化が十分に進行せず好ましくない。また、ヒドロシリル化触媒は、一般に高価であって腐食性もあり、また、水素ガスが大量に発生して硬化物が発泡してしまう場合があるので、 1×10^{-1} モルを超えて用いないほうが良い。

【0037】本発明の（A）、（B）および（C）成分の他に、さらに（D）成分として貯蔵安定性改良剤を加えることができる。本発明の（D）成分である貯蔵安定性改良剤としては、貯蔵安定性改良剤として知られている通常の安定剤であって所期の目的を達成するものであればどのような種類のものでも良く、特に限定されるものではないが、例えば、脂肪族不飽和結合を含有する化合物、有機燐化合物、有機硫黄化合物、窒素含有化合物、錫系化合物、有機過酸化物等を好適に用いることができる。具体的には、例えば、2-メチル-3-ブチン-2-オール、ベンゾチアゾール、チアゾール、ジメチルマレート、2-ペンテンニトリル、2,3-ジクロロプロペン等が挙げられ、特に、ポットライフと速硬化性との両立という点から、2-メチル-3-ブチン-2-オール、チアゾール、ベンゾチアゾール、ジメチルマレートが好ましいが、これらに限定されるわけではない。

【0038】本発明の（D）成分である貯蔵安定性改良剤の使用量は、（A）成分及び（B）成分に均一に分散する限りにおいてほぼ任意に選ぶことができるが、

（B）成分のS-H基含有化合物1モルに対し、 $1 \times 10^{-6} \sim 1 \times 10^{-1}$ モルの範囲で用いることが好ましい。その使用量が 1×10^{-6} 未満では、（B）成分の貯蔵安定性が十分に改良されず、また 1×10^{-1} モルを超えると硬化を阻害することがあるので好ましくない。これら貯蔵安定性改良剤は単独で用いても、また2種以上を混合して用いても良い。

【0039】更に、本発明の硬化性組成物には、必要に応じて、その他の充填剤、酸化防止剤、可塑剤、紫外線吸収剤、顔料、界面活性剤等を適宜添加することができ

る。その充填剤の具体例としては、例えば、シリカ微粉末、炭酸カルシウム、クレー、タルク、酸化チタン、亜鉛華、珪藻土、硫酸バリウム、カーボンブラック等を挙げることができる。特に、機械的物性の点からは、シリカ微粉末を挙げることができる。珪酸ソーダの加水分解による湿式製造方法等から得られる含水シリカ、および四塩化珪素などのハロゲン化珪素、あるいは有機珪素化合物の熱分解による乾式製造方法等から得られる無水シリカを用いることができる。

【0040】本発明の硬化性組成物は、室温においても硬化を行うことができるが、 80°C 以上に加熱することにより速やかに硬化させることができる。また付加反応を利用した硬化であるため、収縮も小さくまた深部硬化性に優れた硬化物を得ることができる。

【0041】本発明の硬化性組成物は、種々の用途に適用することができる。その例を挙げれば、成形体、接着剤・粘着剤、塗料、塗膜防水剤、シーリング剤、発泡体シーリング剤、電気・電子用ポッティング剤、フィルム、化粧品、医療用成形品、歯科用印象剤等である。

【0042】

【実施例】以下、実施例を挙げて本発明の硬化性組成物を具体的に説明するが、本発明はこれらにより何ら限定されるものではない。

合成例1

この例では、特開昭53-134095号公報に開示された方法に従って、末端にアリル型オレフィン基を有するポリオキシプロピレンを合成した。以下簡単にその手順を示す。

【0043】平均分子量3,000のポリオキシプロピレングリコールをアルカリにより末端をアルコキサイドとした後、プロモクロロメタンを加えて反応を進行させ、分子量を増大させた。次に、アリルクロライドを加えて末端をアリルエーテル化した。これを珪酸アルミニウムで処理して、精製末端アリルエーテル化ポリオキシプロピレン重合体（A-1）を合成した。

合成例2

平均分子量15,000のポリオキシプロピレントリオール（ $M_w/M_n=1.38$ ）をアルカリにより末端をアルコキサイドとした後、アリルクロライドを加えて末端をアリルエーテル化した。これを珪酸アルミニウムで処理して、精製末端アリルエーテル化ポリオキシプロピレン重合体（A-2）を合成した。

【0044】上記合成例1および2で得られた精製末端アリルエーテル化ポリオキシプロピレン重合体（A-1）および（A-2）の粘度をB型粘度計（BMタイプローターNo.4, 12rpm）を用いて、 23°C で測定した。また、上記各重合体の数平均分子量（ M_n ）および分子量分布（ M_w/M_n ）を屈折率検出計によるポリスチレンスタンダードに対する相対分子量（GPC）により測定した。GPCは、ポリスチレンゲル（東ソー

株式会社製)を充填したカラムに留出溶媒としてテトロ
ヒドロフランを用いて、オープン温度40℃で分析し * た。その結果を以下に示す。

重合体	粘度 (ポイズ)	数平均分子量 (Mn)	分子量分布 (Mw/Mn)
A-1	130	8000	2.0
A-2	70	16000	1.4

実施例1~6及び比較例1および2

※01に準じ、ダンベル引っ張りを測定した。ゲル分率は

合成例1および2で得たポリオキシプロピレン系重合体

硬化物をアセトンに室温で1日浸漬させ、80℃、3時

(A-1、A-2)、下記構造式で示される本発明の

間乾燥した後の重量減から算出した。その結果を下記表

(B)成分重合体(B-1、B-2、B-3)、及び塩

10-2に示す。

化白金酸(10%イソプロピルアルコール)を下記表-

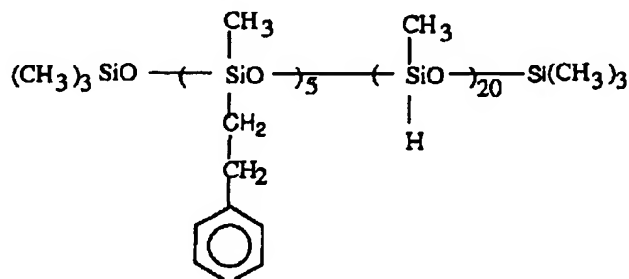
【0046】

1に示すように秤量し、混合後、減圧脱泡した。120

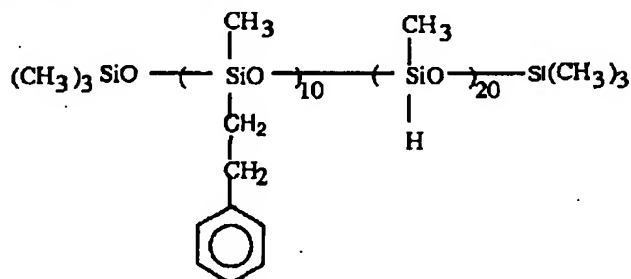
【化10】

℃、30分間硬化させて硬化物を作成した。JIS63※

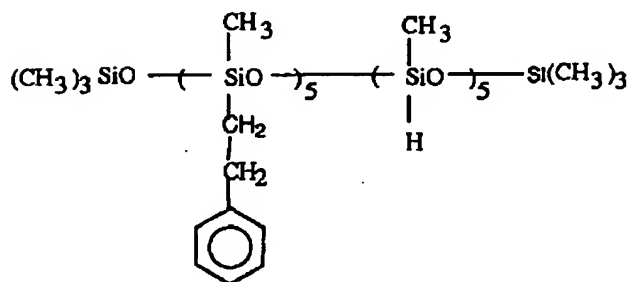
(B-1) Si-H価: 0.92mol/100g



(B-2) Si-H価: 0.66mol/100g



(B-3) Si-H価: 0.38mol/100g



【0047】

【表1】

表-1

	(A) 成分重合体		(B) 成分重合体		触媒溶液 (g)
	種 類	重量g	種 類	重量g	
実施例1	A-1	100	B-1	2.5	0.06
実施例2	A-1	100	B-2	3.5	0.06
実施例3	A-1	100	B-3	6.0	0.06
実施例4	A-2	100	B-1	1.3	0.03
実施例5	A-2	100	B-2	1.8	0.03
実施例6	A-2	100	B-3	3.0	0.03
比較例1	A-1	100	*	1.6	0.06
比較例2	A-2	100	*	0.8	0.03

*信越化学: KF-99: $(\text{CH}_3)_3\text{SiO}(\text{CH}_3)(\text{H})\text{SiO})_n\text{Si}(\text{CH}_3)_3$: n=40

【0048】

* * 【表2】

表-2

	ダンベル引張強度		ゲル分率 (%)	硬化物の 表面状態
	破断強度 (kgf/cm^2)	破断伸び (%)		
実施例1	7.0	200	91	良好
実施例2	6.6	180	92	良好
実施例3	4.9	280	92	良好
実施例4	6.0	250	90	良好
実施例5	5.5	330	91	良好
実施例6	4.5	300	91	良好
比較例1	2.3	280	75	べたつき
比較例2	1.8	300	60	べたつき

【0049】表-2の結果から明らかなように、実施例1～6に示す本発明の硬化性組成物は、120℃、30分で完全に硬化が終了しており、速硬化性に優れていることが分かり、また、得られた硬化物のダンベル引張強度等機械的特性が優れていることから、表面硬化だけでなく、深部硬化性も十分に達成されているということが分かる。

実施例7～12

実施例1～6で調製した配合物に貯蔵安定性改良剤を下記表-3に示すように配合し、室温3日後の配合物の状態を調べた。その結果を下記表-4に示す。

【0050】

【表3】

表-3

	配 合 物	貯蔵安定性改良剤 (μl)
実施例7	実施例1のもの	16
実施例8	実施例2のもの	16
実施例9	実施例3のもの	16
実施例10	実施例4のもの	8
実施例11	実施例5のもの	8
実施例12	実施例6のもの	8

【0051】

【表4】

表-4

配合物	室温3日後の配合物の状態
実施例1～6	ゲル化
実施例7～12	増粘なし

【0052】表-4の結果から明らかなように、実施例1～6で調製した配合物に貯蔵安定性改良剤を配合した 10
 実施例7～12に示す本発明の硬化性組成物は、貯蔵安

定性に優れていることが分かる。

【0053】

【発明の効果】以上の結果から分かるように、本発明の硬化性組成物は、硬化前においては相溶性等の問題を生じることがなく、硬化後においては伸び、強度などの機械的特性に優れたゴム状弾性の硬化物が得られるなど顕著な効果を奏するものであり、また、さらに貯蔵安定性改良剤を添加することにより、これに加えて貯蔵安定性にも優れた硬化性組成物が得られるという顕著な効果を奏するものである。